

アルミニウム合金のナノクラスタ制御と 高性能化の研究*

里 達 雄**

1. はじめに

近年、環境・エネルギー問題がクローズアップされ、材料に対する様々な期待が寄せられている。中でも軽量で高性能の材料が注目され、新たな材料開発が精力的に展開されている。アルミニウム合金は軽量で耐食性に優れることから様々な構造材料や機能材料として利用され、用途が急速に拡大している。一方で、アルミニウム合金に対して、さらに高強度で高延性であること、加えて高成形性を有することなど様々なニーズが出されている。アルミニウム合金の高強度化・高延性化には析出現象を活用して析出相のサイズや分散状態を最適化することが最も有効な手法の一つである。

工業的に利用されている析出強化型アルミニウム合金の代表例として、Al-Cu-Mg系合金(2000系合金)、Al-Mg-Si系合金(6000系合金)、Al-Zn-Mg系合金(7000系合金)があげられる。これらの合金では時効熱処理によりGPゾーンや中間相などの準安定相が形成され、これらを的確に制御することにより高強度など優れた材料特性を得ている。焼入れされた過飽和固溶体から析出相が形成されるとき核生成挙動を把握し、制御することは重要である。析出強化によりアルミニウム合金のさらなる高強度化を図るためには析出初期に形成される溶質原子の微細な集合体、すなわち、クラスタ(あるいはナノクラスタ)の制御と異質核生成作用の活用が有用である⁽¹⁾⁽²⁾。また、微量添加元素(マイクロアロイング元素)を活用してナノクラスタの構造安定性や界面構造などを変化させ、これを活用した組織制御、すなわち、ナノクラスタ支援組織制御が重要である⁽¹⁾。

本稿では各種アルミニウム合金に形成されるナノクラスタの特徴や挙動について述べ、さらにこれらを活用した合金の高強度化や高延性化の重要性について概説する。

2. 時効硬化現象とGPゾーンの発見

(1) 時効硬化現象の発見

時効硬化現象は、1906年にWilm⁽³⁾によってAl-Cu-Mg系合金で初めて見出された。高温より焼入れた合金を室温で放置すると時間とともに硬さが増大する現象である。この合金がジュラルミンであり、時間とともに硬化する現象は時効硬化と呼ばれる。しかしながら、当時は時効硬化の原因が何であるのかは不明であった。

(2) 時効硬化機構の解明

時効硬化現象の理由については様々な検討されたものの永年不明確であった。1938年になって、GuinierとPrestonが独自にX線散漫散乱法を用いてAl-Cu合金でCu原子の集合体の存在を見出した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。いわゆるGuinier-Preston Zone(GPゾーン)の発見である。このGPゾーンが時効硬化したAl-Cu合金中に母相と整合に存在することを明らかにした。その後、金属中の転位挙動の研究や電子顕微鏡による直接観察などを通じてAl-Cu系合金の時効硬化はGP(1)ゾーンやGP(2)ゾーン(θ'' 相)の形成によることが明らかにされた。また、他のアルミニウム合金でも同様にGPゾーンが見出され、時効硬化型アルミニウム合金におけるGPゾーンの重要性が認識され、今日まで基礎研究や合金開発が進展してきた。時効硬化の機構としては転位がGPゾーンなど析出

* 2017年3月15日、首都大学東京南大沢キャンパスにおける本会第160回春期講演大会において講演

** 株式会社神戸製鋼所 アルミ・銅事業部門；顧問、東京工業大学；名誉教授(〒141-8688 東京都品川区北品川5-9-12) Nanocluster Controlling to Achieve High Performance Aluminum Alloys; Tatsuo Sato (Aluminum & Copper Business, Kobe Steel, LTD, Adviser, Tokyo)

Keywords: aluminum alloys, age hardening, two-step aging, nanoclusters, 3-dimensional atom probe, mechanical strength

2016年12月14日受理[doi:10.2320/materia.56.338]

相と相互作用し、初期には転位によるせん断が、後期には転位の張り出しによる Orowan ループの形成がおり、強度が増大する。従って、GP ゾーンや析出相をより多く均一に分散させ、また、構造安定化することにより時効硬化はより大きくなる。GP ゾーンや析出相をより微細均一に形成させるために時効初期に形成されるナノクラスタに着目し、それらの制御と合金の高性能化について研究を行ってきた。

3. 溶質クラスタと焼入れ空孔

アルミニウム合金を高強度化、高延性化するためにもっとも有効な手法の一つが上述の析出組織を活用することである。時効熱処理により結晶内の析出相をできるだけ均一高密度に形成させることが重要であり、逆に不均一析出や粒界析出を抑制することが重要となる。そのために溶質クラスタ(単にクラスタと呼称するが、特に微小であることを強調するときはナノクラスタと呼称)に着目した。図1に過飽和固溶体からの析出の進行過程とナノクラスタの形成段階を示す。過飽和固溶体の相分解により GP ゾーンや中間相が形成され、最終的に安定相が形成される。ここで、過飽和固溶体の相分解初期に溶質原子や微量添加元素(マイクロアロイニング元素)の集合体としてナノクラスタが形成され、以降の析出挙動に大きな影響を及ぼす⁽¹⁾。

(1) 焼入れクラスタ

アルミニウム合金の時効初期にクラスタが急速に形成されることは、直接的な検証は難しかったものの、例えば電気比抵抗変化などから推測されていた⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。例えば、Al-Cu 合金ではごく初期に急速に電気比抵抗が増加し、その後次第に増加速度は緩やかになる。これらの変化は GP ゾーン形成に起因するもので、急速な変化を Fast reaction と呼んでいる。Fast reaction は焼入れされた凍結過剰空孔によって Cu 原子が低温でも十分に拡散できるために現れる。このように GP ゾーンが急速に形成されるのであれば、焼入れ時にすでに溶質原子の集合体が形成され、電気比抵抗を増大させている可能性がある。この焼入れ時に存在すると考えられる集合体を焼入れクラスタと呼んでいる。実際に電気比抵抗測定用線材の直径を小さくして焼入れすると線径の減少とともに電

気比抵抗値は小さくなる。これは焼入れ速度の増大により焼入れクラスタの形成が抑制されるためと解釈された。

(2) ナノクラスタと GP ゾーン

近年は三次元アトムプローブ(3DAP)の発達により、溶質原子の集合体を直接観察することができる⁽¹⁰⁾。図2は Al-10 mass%Zn 合金を焼入れ後、室温に保持(自然時効)したときの Zn 原子の集合過程を 3DAP で捉えたものである⁽¹¹⁾。各点は Zn 原子を表し、Al 原子は表示していない。Zn 原子は拡散して次第に集まって集合体を形成し、さらに集合体は成長する。Al-Zn 合金では従来から GP ゾーンが形成されることが知られており、クラスタと GP ゾーンをどのように区別するかが問題である。そこで、これらの集合体のサイズと Zn 濃度を調べ、サイズとともに濃度がどのような変化するかを調べた。図3に室温で各時間保持したときに観察される集合体のサイズと Zn 濃度の関係を示す⁽¹¹⁾。これより特徴的なことが分かる。すなわち、集合体のサイズが小さいときは Zn 濃度は振れ幅が大きい、大きくなると次第に Zn 濃度の振れ幅が小さくなり、約 7 nm 以上になると内部の Zn 濃度が約 60 mol% と一定になることが分かる。このことから、ある臨界の大きさ(いまの場合は約 7 nm)以下の場合をクラスタ、以上の場合を GP ゾーンと定義することができる。一定の Zn 濃度になるのは GP ゾーンが準安定溶解度ギャップに対応する濃度、すなわち、準安定状態に至るため

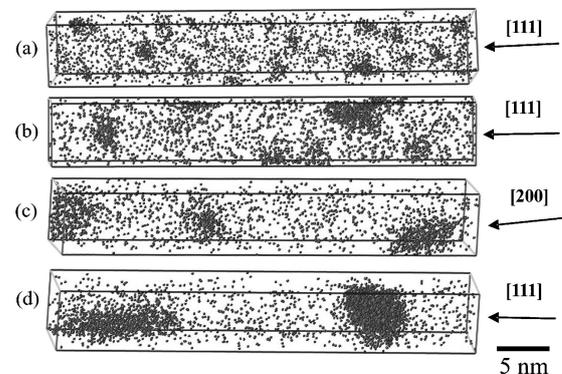


図2 Al-10%Zn 合金の室温時効による Zn 原子クラスタの形成過程の 3DAP 原子マップ⁽¹¹⁾。(a) 9 ks, (b) 21.6 ks, (c) 43.2 ks. (d) 108 ks.

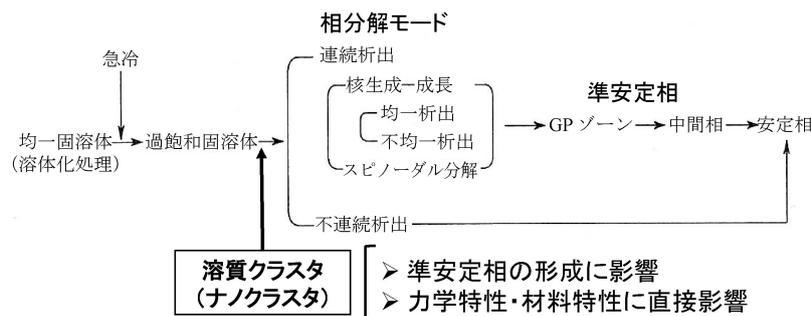


図1 均一固溶体からの析出の進行過程とナノクラスタ形成。

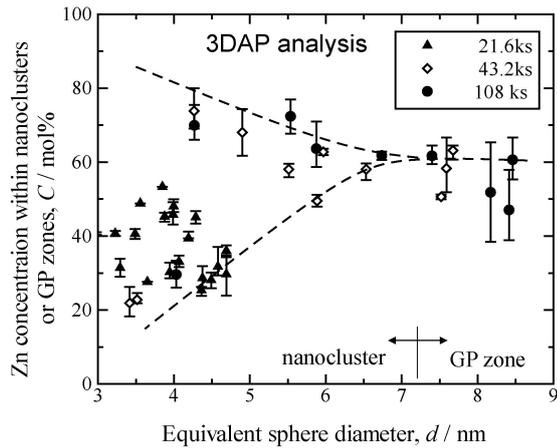


図3 Al-10%Zn合金の室温時効に伴う溶質集合体の大きさとZn濃度の関係⁽¹¹⁾。

ある。それ以前のクラスタの段階ではZn濃度の高いものと低いものが存在する。以上のようにしてクラスタとGPゾーンを区別できる。また、ここには示していないが、形状に関してもクラスタの段階では球状に近い不定形であるが、GPゾーンでは回転楕円体になっている⁽¹¹⁾。

4. ナノクラスタ制御と高性能化

(1) ナノクラスタの働き

Al-Zn合金を例にクラスタの存在やクラスタとGPゾーンの区別について述べた。次に、これらのナノクラスタの役割やナノクラスタを活用した組織制御、さらには材料特性の向上などについて述べる。ナノクラスタには様々な特徴や合金組織・特性への影響があり、その本質を把握し、制御すればアルミニウム合金の高性能化へ結びつけられる。ナノクラスタの役割・影響について図4に示す。例えば、ナノクラスタが形成されるとこれにより合金特性に直接的な影響を及ぼす。例えば、自然時効により強度や硬さが増大する現象(自然時効硬化)がある。これはナノクラスタと転位との相互作用により強度が増大する、いわゆるクラスタ強化である。また、そのために成形性にも影響を及ぼす。すなわち、曲げ加工性、プレス成形性、加工硬化、セレーションなどの現れ方が異なってくる。

一方、ナノクラスタは析出挙動や析出組織に大きな影響を及ぼす。GPゾーン形成などの低温時効硬化や二段時効硬化、また、結晶粒界近傍の無析出帯(PFZ)の形成に影響し、材料の強度や延性を左右する⁽¹⁾⁽²⁾。ナノクラスタを活用して組織制御し、材料特性を向上させることをナノクラスタ支援組織制御と呼んでいる。本稿では、主に後者について述べる。

(2) Al-Cu系合金

(a) ナノクラスタと微量添加元素

Al-Cu合金では時効によりGPゾーンが微細高密に形成されるため大きな時効硬化が得られる。これらのGPゾーン組

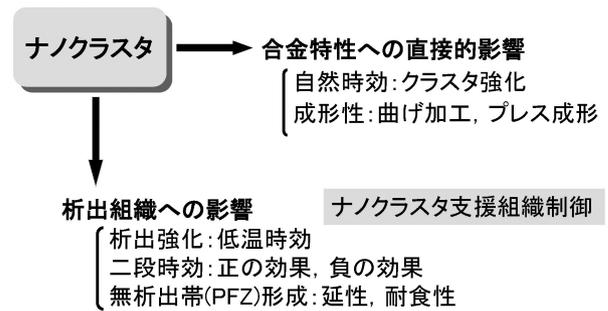


図4 ナノクラスタの影響ならびにナノクラスタ支援組織制御。

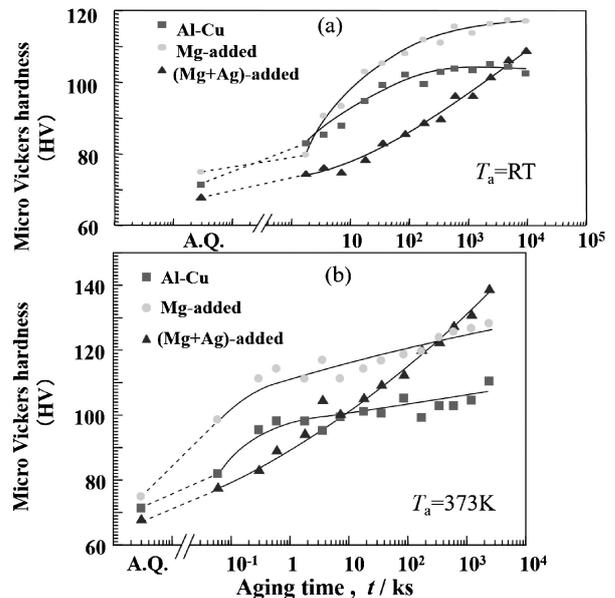


図5 Al-1.6 mol% Cu合金および微量添加元素合金(0.3 mol% Mg, 0.3 mol% Mg + 0.3 mol% Ag)の時効硬化曲線⁽¹²⁾。(a) RT, (b) 373 K。

織をより微細高密にすることができれば、より大きな時効硬化が期待できる。そのためには様々な方法が考えられるが、有用な方法の一つに微量添加元素がある。GPゾーン形成を促進するナノクラスタを多く形成させればGPゾーンがより微細高密になる。図5にAl-1.6 mol% Cu合金ならびにMg添加合金(0.3 mol%), (Mg+Ag)複合添加合金(0.3 mol% Mg + 0.3 mol% Ag)を焼入れ後、自然時効(RT)ならびに373 Kで時効したときの硬さの変化を示す⁽¹²⁾⁽¹³⁾。自然時効において、Mg添加合金では時効硬化が促進され、大きな硬さになる。また、373 K時効では、(Mg+Ag)複合添加合金では初期の時効硬化は緩やかであるが、途中から硬さが次第に大きくなり、ついには最も硬くなる。これらは、微量添加元素によりナノクラスタが形成され、GPゾーン形成に影響したためである。図6に各合金の析出組織の電顕写真と回折図形を示す。Al-Cu合金とMg添加合金の自然時効組織をみるとMg添加合金ではより微細高密にGP(1)ゾーンが形成されている。一方、Al-Cu合金と(Mg+Ag)複合添加合金の

373 K 時効の組織を見ると GP(1)ゾーンが明瞭に観察されるが、さらに詳しく見ると、(Mg+Ag)複合添加合金にはより微細な析出物が形成されていることが分かる。これらを高分解能電顕で観察したものを図7に示す。図7(a)は母相の{100}面上に形成された通常のGP(1)ゾーンを示す。一方、図7(b)では母相の{111}面上にゾーンが形成され、整合ひずみコントラストを呈している。これをGP₁₁₁ゾーンと呼んでいる。このようなGP₁₁₁ゾーンは転位との相互作用が大き

く、析出強化により大きく寄与する。(Mg+Ag)複合添加合金において、このようなGP₁₁₁ゾーンが形成される理由を知るためAg原子の挙動を3DAPで観察した。373 Kで0.6 ksおよび86.4 ks時効したときの3DAP原子マップを図7(c)、(d)に示す。特徴的なことは、初期のクラスタ形成段階にAg原子が優先的に集合していることである。後述のように、AgはMgと強い引力作用があり、また、空孔とも引力作用がある。このためにMg/Ag/vacancyのクラスタが初期に形成され、また、図7(c)、(d)の3DAP原子マップに矢印で示すように母相の{111}面上に形成される。すなわち、(Mg+Ag)複合添加合金では初期から{100}面上ではなく、{111}面上に原子が集合するクラスタが存在する。これらがGP₁₁₁ゾーンになる。このGP₁₁₁ゾーンは時効の進行とともにΩ相に遷移すると推察される。

(b) 原子間相互作用とナノクラスタ形成

アルミニウム中の各種原子間や原子と空孔間の相互作用の大きさを知るため、第一原理計算(KKR-Green関数法)を行った⁽¹⁴⁾。図8に一例として、各種原子とMgおよび空孔との2体間相互作用の大きさを示す。ここで、正の値は斥力を、負の値は引力を示す。これより、CuとMgは引力作用があり、AgはMgとも空孔とも引力作用があることが分かる。このような引力作用のために、Cu/MgナノクラスタやCu/Mg/Ag/vacancyナノクラスタが形成されやすいことが理解できる。次に、これらの相互作用パラメータを用い、ナノクラスタ形成過程をモンテカルロシミュレーション法を用いて解析した。計算例として、図9にAl-Cu合金およびMg添加合金について、273 Kの条件でモンテカルロステップとともにどのようにナノクラスタが形成されるかを示す⁽¹³⁾。図9にはAl原子は表示せず、Cu原子、Mg原子および空孔を表示してある。時間の経過(モンテカルロステップの経過)に伴い、原子が集合し、ナノクラスタを形成する

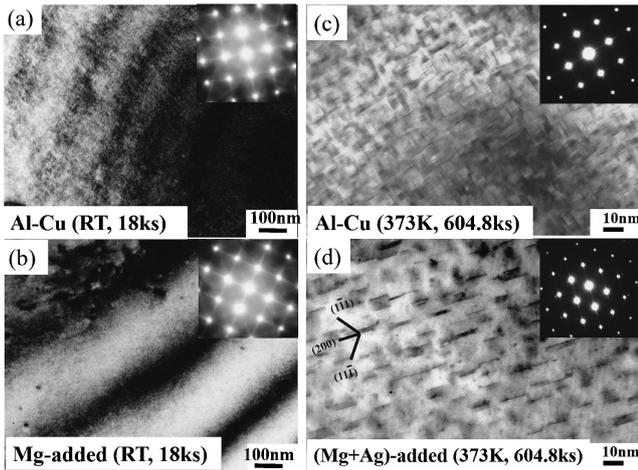


図6 Al-1.6 mol% Cu および微量添加元素合金 (0.3 mol% Mg, 0.3 mol% Mg + 0.3 mol% Ag) の時効析出組織⁽¹²⁾。(a) Al-Cu (RT, 18 ks), (b) Mg-added (RT, 18 ks), (c) Al-Cu (373 K, 604.8 ks), (d) (Mg+Ag)-added (373 K, 604.8 ks)。

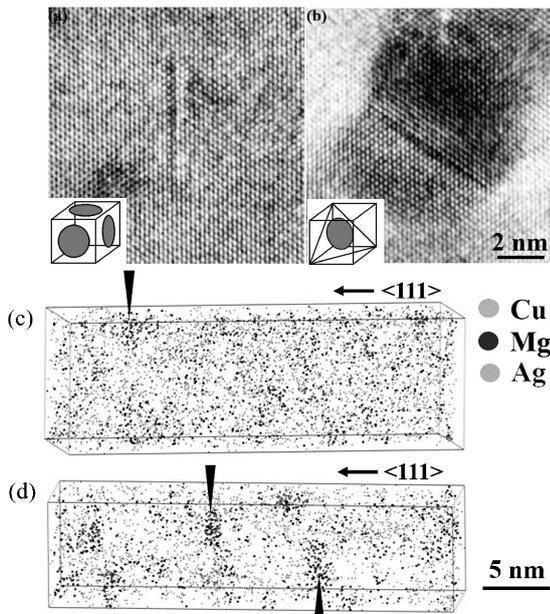


図7 (Mg+Ag)-added合金の高分解能電顕組織ならびに3DAP原子マップ⁽¹⁾。(a) 373 K, 86.4 ksのGP(1)ゾーン、(b) 373 K, 86.4 ksのGP₁₁₁ゾーン、(c) 373 K, 0.6 ksの3DAP原子マップ、(d) 373 K, 86.4 ksの3DAP原子マップ。

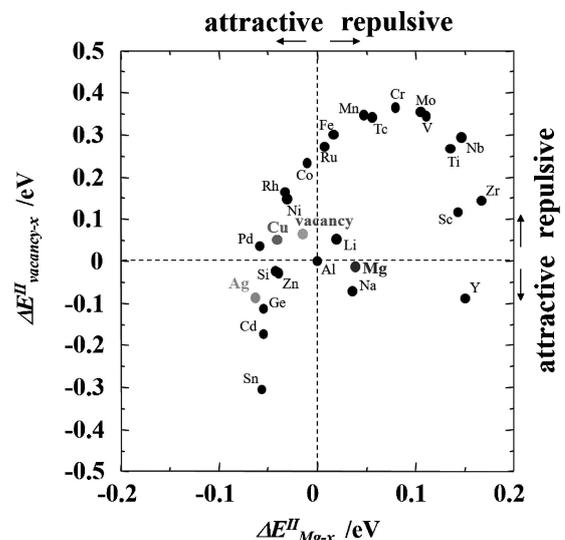


図8 アルミニウム中の各種原子とMgおよび空孔との2体間相互作用⁽¹⁾。第一原理計算KKR-Green関数法により求めた。

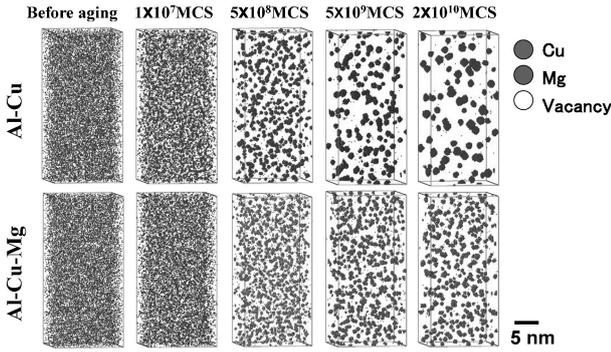


図9 Al-Cu および Mg 添加合金の相分解過程のモンテカルロシミュレーション⁽¹³⁾. MCS: モンテカルロステップ.

過程が再現される. ここで, ナノクラスタの形成挙動を両合金で比較すると特徴的なことが分かる. すなわち, Mg を微量添加するとクラスタがより微細高密になる. これは Mg 添加の効果であり, Mg 原子の添加によりナノクラスタの形成がより促進され, 数密度が増えることを示している. このように, 微量添加元素の効果により, ナノクラスタがより多く形成され, その結果, GP(1)ゾーンが微細高密になり, 時効硬化が大きくなることが理解できる.

(3) Al-Zn-Mg 系合金

Al-Zn-Mg 系合金は高強度合金であり, 航空機や高速鉄道車両の構造部材として広く利用されている. また, 自動車の軽量高強度材料としても活用されている. Al-Zn-Mg 系合金では, 時効初期に GP ゾーン(GP(1), GP(2))が形成され, その後中間相の η' 相が形成され, 大きな時効硬化がおこる. この η' 相は GP ゾーンを経て形成される場合は微細高密になるのに対し, GP ゾーンを経ないで形成される場合は粗大低密になる. また, GP ゾーンはナノクラスタから連続的に形成されると考えられるため, ナノクラスタの影響を受ける. Al-Zn-Mg 合金では Zn/Mg のナノクラスタが形成されるが, Ag を微量添加すると, 上述のように Ag は Mg および空孔と引力作用があるため, Zn/Mg/Ag/vacancy のナノクラスタが容易に形成される. その結果 GP ゾーンが高密になり, 従って, η' 相も高密になり, 大きな時効硬化が得られる. 図10に Al-4.9%Zn-1.8%Mg 合金ならびに0.3% Ag 添加合金 (mass%) の時効組織 (3DAP 原子マップ) ならびに無析出帯 (PFZ) 組織を示す⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾. 3DAP 原子マップから分かるように Ag 添加合金では GP ゾーンがより微細高密になっている. 一方, PFZ 組織では Ag 添加合金では PFZ 幅が大幅に狭くなっていることが分かる. すなわち, Ag 添加により GP ゾーンが微細高密に形成され, また, PFZ 幅が狭くなるため強度と伸びが増大する. ここで, Ag 添加の効果について, ナノクラスタ形成挙動の違いを模式図で説明する. 図11に Al-Zn-Mg 合金ならびに Ag 添加合金について, ナノクラスタの形成挙動と PFZ 形成挙動を示す. Al-Zn-Mg 合金ではナノクラスタは粒界近傍でも形成されるが

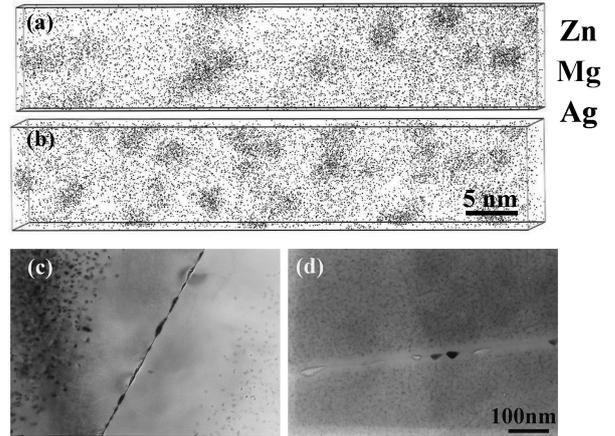


図10 Al-4.9%Zn-1.8%Mg および Ag-added (0.3%) 合金の時効組織および無析出帯 (PFZ) 組織 (mass%). (a) 373 K, 86.4 ks, (b) 373 K, 86.4 ks, (c) 433 K, 10.8 ks, (d) 433 K, 10.8 ks.

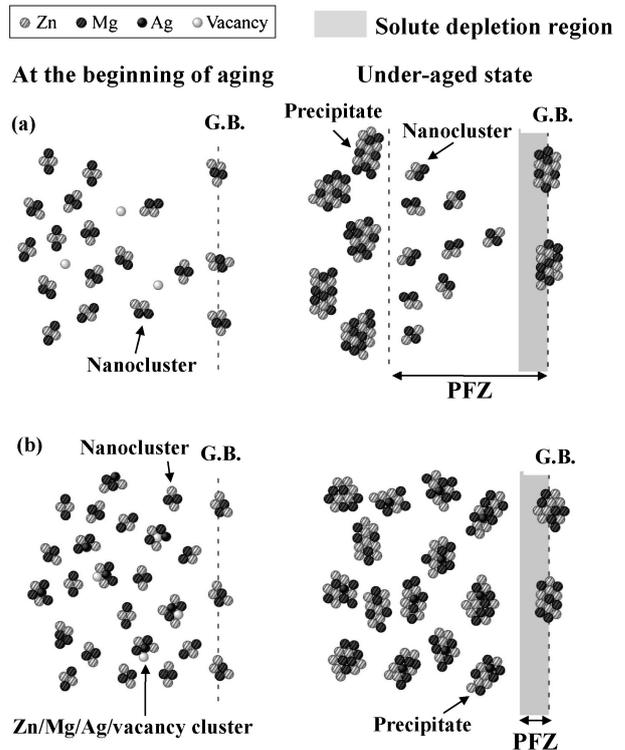


図11 Al-Zn-Mg および Ag-added 合金のナノクラスタ形成と PFZ 形成を示すモデル⁽¹⁵⁾. (a) Al-Zn-Mg 合金, (b) Ag-added 合金.

安定性が低く, また, 空孔も粒界に移動して消滅するため, η' 析出相に成長できずに PFZ となる. 一方, Ag 添加合金では, Zn/Mg/Ag/vacancy ナノクラスタが形成され, 安定性も高く, また, 空孔を含むため η' 析出相に成長する. 従って, 粒内には η' 析出相が高密に形成され, 粒界近傍では PFZ 幅が狭くなる. このように, Ag 添加によりナノクラスタの形成挙動が異なり, それにより析出組織が微細均一となり, PFZ 幅も狭くなる. ナノクラスタ支援組織制御の好例

といえる。

(4) Al-Mg-Si 合金

(a) 二段時効挙動

Al-Mg-Si 系合金は中強度の熱処理型合金であり、成形性や耐食性に優れることから自動車用ボディシート材として広く使用されている。また、より軽量化のニーズからさらなる高強度化や高成形性が求められている。自動車ボディシート材の場合、塗装焼付時の時効硬化、すなわち、塗装焼付硬化性（ベークハード性、BH 性）の向上が求められる。この合金には、室温保持（自然時効）してから人工時効する二段時効を行うと十分に時効硬化しないという、いわゆる二段時効の負の効果が知られている⁽¹⁾。Al-Zn-Mg 系合金の場合には自然時効してから人工時効すると強度がより大きくなる二段時効の正の効果が現れることは逆である。Al-Zn-Mg 系合金では自然時効中に形成されるナノクラスタが析出硬化に有効であるのに対して、Al-Mg-Si 系合金では有害となっている。従って、Al-Mg-Si 系合金において自然時効中に何が起きているのかを解明し、制御することが求められる。図12に Mg および Si 組成の異なる二種類の合金、8M7S 合金 (Al-0.78% Mg-0.70% Si 合金) および 6M9S 合金 (Al-0.62% Mg-0.93% Si 合金) (mass%) について、3 種類の方法で時効した場合の時効硬化曲線を示す⁽¹⁹⁾。すなわち、焼入れ後にすぐに443 K で時効する場合 (Single aging)、焼入れ後に室温に86.4 ks 保持後に443 K で時効する場合 (NA-AA) および焼入れ後に373 K に18 ks 保持後に443 K で時効する場合 (PA-AA) の3 種類である。BH 処理の条件は、例えば、443 K, 1.2 ks などである。このような BH 処理の条件を考慮すると、いずれの合金とも NA-AA の条件では、Single aging に比べて硬さが低下している。すなわち、負の効果が現れている。一方、PA-AA の条件では負の効果は表れず、合金によっては正の効果が現れる。このように Al-Mg-Si 合金では一段目の温度条件により、二段時効での硬化量が異なる特徴を示す。これは、室温や373 K 保持中に形成されるナノクラスタの違いによるものであることをこれまで明らかにしてきた⁽²⁰⁾⁻⁽²⁴⁾。

(b) ナノクラスタの特徴と分類

各組成の合金で形成されるナノクラスタを 3DAP 法で観

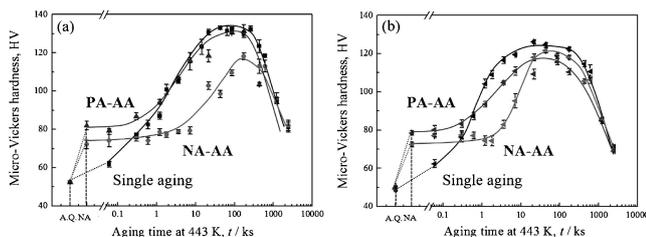


図12 Al-Mg-Si 合金の二段時効硬化挙動⁽¹⁹⁾。(a) 8M7S 合金、(b) 6M9S 合金 Single aging: 443 K, NA-AA: RT, 86.4 ks→443 K, PA-AA: 373 K, 18 ks→443 K。

測し、ナノクラスタのサイズや組成を解析した。図13に 6M9S 合金について、各クラスタの組成として Mg/(Mg+Si) の値を、サイズとして各クラスタ中に含まれる (Mg+Si) 原子の数をとり、両者の関係を示す⁽¹⁹⁾。図13から、RT の場合も363 K の場合もクラスタのサイズが小さい場合には組成幅の振れが大きく、サイズが大きい場合には組成がある一定の範囲に収束することが分かる。さらに、363 K の場合には、RT に比べて一定の組成幅に存在するクラスタの数が多し。図13をもとに、Si の多いクラスタ、Mg-Si が同程度のクラスタ、Mg の多いクラスタに分け、それぞれのクラスタの数の違いに着目した。ただし、これらの3 種類に分類する条件を必ずしも明確にできていないが、二段時効の正の効果と負の効果を理解する上で有効だと判断している。ここでは、次の条件に従って、分類している⁽¹⁹⁾。

- Si-rich クラスタ $0 \leq \alpha \leq 0.4$
- Mg-Si クラスタ $0.4 < \alpha \leq 0.6$
- Mg-rich クラスタ $0.6 < \alpha \leq 1.0$

ただし、 $\alpha = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Si})$

著者らはこれまでの研究から、Si-rich クラスタは負の効果を、Mg-Si クラスタは正の効果をもたらすと考えている。なお、Mg-rich クラスタについては検討が十分には進んでいないが、負の効果をもたらすことはなく、正の効果に寄与するか、還元消滅すると考えている。

Al-Mg-Si 合金の二段時効挙動は合金組成によっても異なることがよく知られている。そこで、3 種類の組成の合金について自然時効したときのクラスタの特徴を 3DAP で調べた。図14に、8M7S, 7M8S (Al-0.73% Mg-0.81% Si) および 6M9S 合金について、RT, 108 ks で形成されるクラスタについて、サイズおよび組成の分布を示す⁽¹⁹⁾。これより、合金組成によってサイズ分布には大きな違いは認められないが、組成分布には明確な差異があることが分かる。従って、室温で形成されるクラスタの組成は合金組成の影響を受けることが明らかになった。これらの結果を解析し、上記のようにクラスタ分類を行い、それぞれ3 種類のクラスタが時間とともにどのように変化するかを調べた。結果の一例を図15に示す⁽¹⁹⁾。6M9S 合金の自然時効では Si-rich クラスタは多

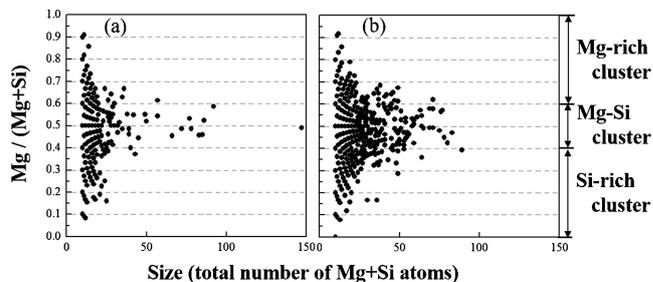


図13 6M9S 合金のナノクラスタの大きさ (Mg + Si 原子数) と組成の関係⁽¹⁹⁾。(a) RT, 108 ks, (b) 363 K, 18 ks. 3 種類のナノクラスタに分類。Si-rich cluster: $\alpha \leq 0.4$, Mg-Si cluster: $0.4 < \alpha \leq 0.6$, Mg-rich cluster: $0.6 < \alpha \leq 1.0$ 。

く形成されるが、8M7S合金では、Si-rich クラスターの数は少なく、Mg-Si クラスターが多いことが分かる。Si-rich クラスターが負の効果をもたらすのは、Si-rich クラスターが β'' 相にきわめて遷移しにくいためであると考えられるが、その理由は必ずしも明確ではない。Si-rich クラスターは高温でも安定で復元しにくいことから内部の結合力が強く、 β'' 相に構造変化することが難しいとも考えられる⁽²⁵⁾。一方、Mg-Si クラスターは安定ではあるものの復元もおこるため、 β'' 相に構造を組み替えることが容易であり、 β'' 相に容易に遷移すると考えられる。Al-Mg-Si合金においては、合金組成や一段目の温度条件などを考慮してSi-rich クラスターを抑制し、Mg-Si クラスターを促進するようにすれば、BH性をより高めることができる。なお、Mg-Si クラスターはある程度の大きさになると組成がほぼ一定となるため、3.(2)項で述べたことを踏まえれば、GPゾーンと呼称することは可能であろう。

(5) Al-Mg-Cu合金

Al-Mg系合金の場合、通常の展伸材のMg組成では時効硬化は生じないが、Cuをわずかに(1 mass%程度)添加する

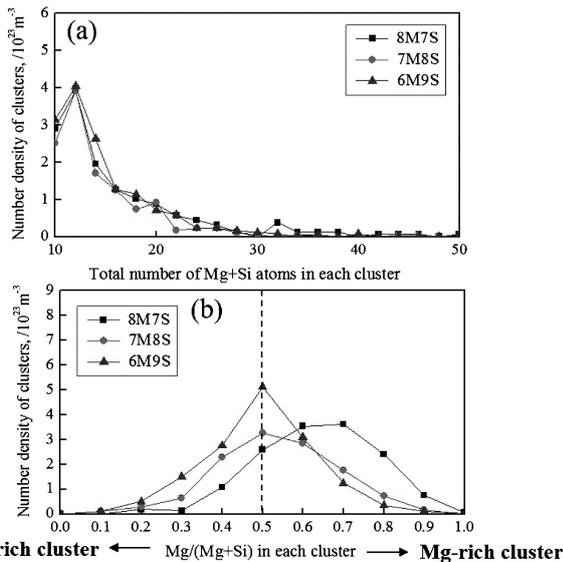


図14 3種類の合金のRT, 108 ks時効条件における(a)サイズ(Mg+Si原子数)および(b)組成分布⁽¹⁹⁾。

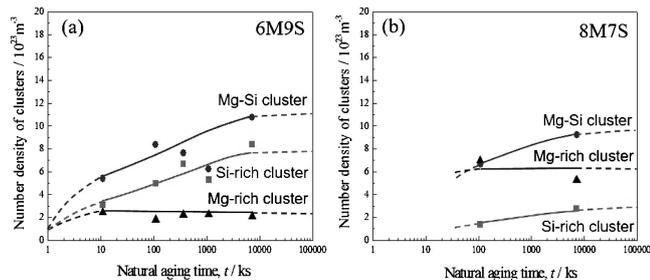


図15 6M9S, 8M7S合金の室温保持における各ナノクラスター数の時間変化⁽¹⁹⁾。(a) 6M9S合金, (b) 8M7S合金。

と急速な時効硬化性が現れる。さらにAgを微量添加するとより顕著な急速時効硬化がおこる。図16にAl-3%Mg-1%Cu合金ならびにAgを0.4%添加した合金(mass%)の443 Kにおける時効硬化曲線を示す⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。ごく短時間(1~2分程度)で急速に時効硬化することが分かる。また、Ag添加合金ではより顕著に時効硬化する。図17に両合金の443 K時効の析出組織を示す⁽²⁸⁾。TEMでの観察ではAl-Mg-Cu合金では硬さのプラトー段階に明瞭な析出相は観察されず、ピーク硬さ直前の段階で複数の析出物(GPBゾーン, S'相, Z相)が観察される。一方、Ag添加合金ではプラトーが終了し、硬さが再び増大する段階で微細な球状の析出相が観察される。時効とともにこれらの析出相は成長するが、全体としては微細高密度である。このように、Ag添加により析出組織は大きく変化する。プラトー段階ではTEMでは析出相は観察されないが、3DAP観測によれば、この段階に極めて微細なナノクラスターが形成されていることが分かる⁽²⁶⁾。特に、Ag添加合金ではAgを含む球状のナノクラスターが存在して

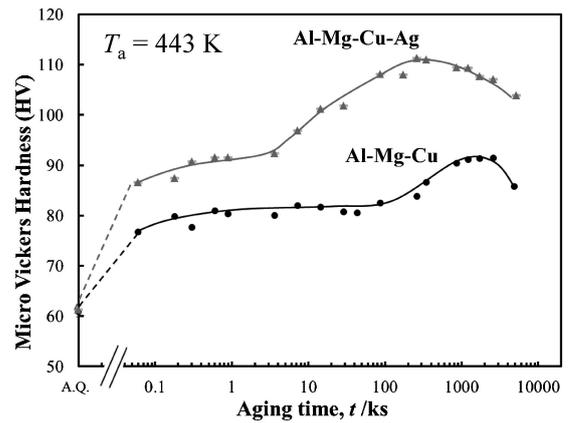


図16 Al-3%Mg-1%CuおよびAl-3%Mg-1%Cu-0.4%Ag合金(mass%)の443 Kにおける時効硬化曲線⁽²⁶⁾。

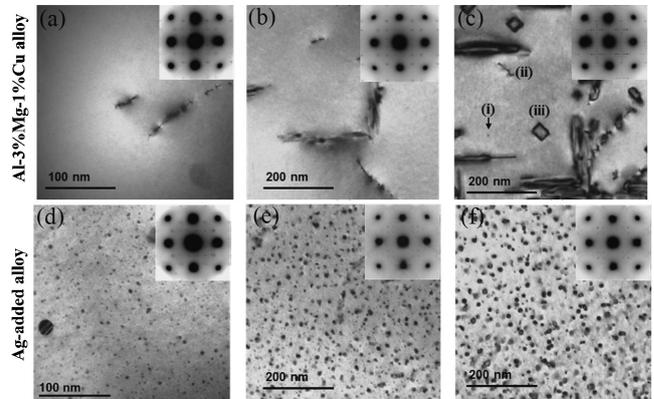


図17 Al-3%Mg-1%CuおよびAl-3%Mg-1%Cu-0.4%Ag合金の443 Kにおける析出組織⁽²⁸⁾。(a) 10.8 ks, (b) 432 ks, (c) 950.4 ks, (d) 10.8 ks, (e) 86.4 ks, (f) 950.4 ks 写真(c) : (i) GPBゾーン, (ii) S'相, (iii) Z相。

